

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-250499

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-250499 ]

出 願 人

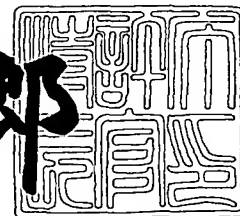
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034720

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2467725

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09K 11/22

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 前澤 明弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 三科 紀之

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

    【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012265

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1、

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

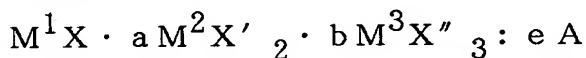
【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が気相法（気相堆積法ともいう）により  $50\mu\text{m} \sim 20\text{mm}$  の膜厚を有するように形成され、該支持体の熱伝導率が  $0.1 \sim 20\text{W/mK}$  であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 2】 前記輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が下記一般式（1）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の放射線画像変換パネル。

一般式（1）



〔式中、 $M^1$  は  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$  及び  $\text{Cs}$  の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属原子であり、 $M^2$  は  $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Ni}$  の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の二価金属原子であり、 $M^3$  は  $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$  及び  $\text{In}$  の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の三価金属原子であり、 $X$ 、 $X'$ 、 $X''$  は  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  及び  $\text{I}$  の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲンで原子であり、 $A$  は  $\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Mg}$  の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子であり、また、 $a$ 、 $b$ 、 $e$  はそれぞれ  $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$  の範囲の数値を表す。〕

【請求項 3】 前記支持体上にガラス転移点（ $T_g$ ）が  $80 \sim 350^\circ\text{C}$  の化合物を含有する接着層を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項 4】 前記接着層と前記支持体との貼合を、ロール搬送工程中に加熱、加圧方法で行うことを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像（以下放射線像ともいう）変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体がある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【 0 0 0 3 】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線的一方又は両方を用いる放射線像変換方法が知られている（米国特許第 3, 8 5 9, 5 2 7 号参照）。

【 0 0 0 4 】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換方法として、例えば特開昭 5 9 - 7 5 2 0 0 号等に記載されている  $BaFX:Eu^{2+}$  系（ $X:Cl, Br, I$ ）蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 6 1 - 7 2 0 8 7 号等に記載されているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 6 1 - 7 3 7 8 6 号、同 6 1 - 7 3 7 8 7 号等に記載のように、共賦活剤として  $Tl^{+}$  及び  $Ce^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $In^{3+}$  の金属を含有するアルカリハライド蛍光体が開発されている。

【 0 0 0 5 】

更に、近年診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【 0 0 0 6 】

これらの試みの 1 つの方法として、例えば特開昭 6 1 - 1 4 2 4 9 7 号等に記

載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

## 【 0 0 0 7 】

また、特開昭 6 1 - 1 4 2 5 0 0 号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭 6 2 - 3 9 7 3 7 号に記載されている支持体上に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭 6 2 - 1 1 0 2 0 0 号に記載に記載されているように、支持体上に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

## 【 0 0 0 8 】

更に、特開平 2 - 5 8 0 0 0 号には、気相法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

## 【 0 0 0 9 】

これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする方法は、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光又は輝尽発光の横方向への拡散を抑える（光はクラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

## 【 0 0 1 0 】

最近、C s B r などのハロゲン化アルカリを母体に E u を賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが提案され、特に E u を賦活剤とすることで従来不可能であった X 線変換効率の向上が可能になると期待された。

## 【 0 0 1 1 】

しかしながら、E u は熱による拡散が顕著で、真空下における蒸気圧も高いという性質を有するため、母体中で離散しやすく、E u が母体中に、遍在して存在するという問題が発生した。その結果、E u を用いて賦活させ、高い X 線変換効

率を得ることが難しく、市場での実用化に至らなかった。

【 0 0 1 2 】

また、E u 等の希土類元素を用いて賦活させる技術においては真空下における蒸着膜形成に関して蒸気圧特性を制御するだけでは、良好な賦活剤の均一化を達成することは困難であった。

【 0 0 1 3 】

特にこれらの気相法（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層を作製する際には、原料加熱、真空蒸着時の支持体の加熱、膜形成後のアニール（基板歪み緩和）処理等の加熱処理を多く施すため賦活剤の存在状態を不均一とする原因となっている。

【 0 0 1 4 】

しかしながら、これらの加熱処理はいずれも輝尽性蛍光体層に耐久性を付与する上で必要不可欠なものであった。

【 0 0 1 5 】

このため放射線像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性の改善、賦活剤の均一性についての改良が求められていた。

【 0 0 1 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、輝尽性蛍光体層（以下、単に蛍光体層ともいう）中の賦活剤の均一性に優れ、且つ、高輝度、高鮮鋭性である放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【 0 0 1 8 】

1. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも1層が気相法（気相堆積法ともいう）により $50\mu\text{m}$ ～ $20\text{mm}$ の膜厚を有するように形成され、該支持体の熱伝導率が $0.1\sim 20\text{W/mK}$ であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【 0 0 1 9 】

2. 前記輝尽性蛍光体層の少なくとも1層が前記一般式(1)で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記1に記載の放射線画像変換パネル。

【 0 0 2 0 】

3. 前記支持体上にガラス転移点(T<sub>g</sub>)が80～350℃の化合物を含有する接着層を有することを特徴とする前記1又は2に記載の放射線画像変換パネル。

【 0 0 2 1 】

4. 前記接着層と前記支持体との貼合を、ロール搬送工程中に加熱、加圧方法で行うことを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【 0 0 2 2 】

即ち、本発明者らは、輝尽性蛍光体層における、気相法で生成される輝尽性蛍光体層の膜厚に着目し、種々検討した結果、該輝尽性蛍光体層の膜厚を本願発明の範囲にするとともに、輝尽性蛍光体パネルの支持体の熱伝導率を本願発明の範囲にすると、蛍光体層中に賦活剤が均一に分散し、高輝度、高鮮鋭性を有する放射線画像変換パネルが得られることを見いだした。

【 0 0 2 3 】

本発明を更に詳細に述べる。

本発明は、熱伝導率が0.1～20W/mKの高分子材料を有する支持体(以下、基板ともいう)を用いることで基板上の柱状結晶が、形成時における熱分布と放熱特性が均一化し、結果、結晶の先端径が細かく、結晶として大きくなりなない柱状結晶が得られ、且つ、賦活剤を均一に蛍光体層に形成できる。

【 0 0 2 4 】

熱伝導率は測定方法をJIS R 1611-1997に基づき行い、測定装置は京都電子工業社製のレーザーフラッシュ法熱物性測定装置LFA-502を用いることができる。

【 0 0 2 5 】

熱伝導率が0.1～20W/mKの高分子材料としては、例えば樹脂含浸炭素

繊維を用いることができ、具体的には市販されている炭素繊維（東邦レーヨン（株）製 # 1 3 2、エポキシ樹脂含浸）が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、前記支持体上にガラス転移点（ $T_g$ ）が  $80 \sim 350^\circ\text{C}$  の化合物を含有する接着層を有することが本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【 0 0 2 7 】

支持体上に接着層に設ける手段は、貼合法、塗設法等の手段がある。

接着層の膜厚は  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ガラス転移点（ $T_g$ ）が  $80 \sim 350^\circ\text{C}$  の化合物としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、パラフィン、グラファイト等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

請求項 4 の発明は、前記接着層と前記支持体との貼合をロール搬送工程中にロールを加熱、加圧して貼合することを特徴とする発明である。

【 0 0 3 0 】

貼合は加熱、加圧ローラを用いて行い、加熱条件としては  $80 \sim 150^\circ\text{C}$  が好ましく、加圧条件としては  $4.90 \times 10 \sim 2.94 \times 10^2 \text{N/cm}$  が好ましく、搬送速度は  $0.1 \sim 2.0 \text{m/秒}$  が好ましい。

【 0 0 3 1 】

即ち、本発明においては、複数層の蒸着基板を利用する場合、貼合が重要となり、接着の精度が悪いと加熱分布による凹凸が発生し、均一に蛍光体層中に賦活剤を形成することができない。

【 0 0 3 2 】

従って、搬送工程中、ロールにて加圧、加熱する方法で貼合を行うことで平面性の高い複数層有する支持体の作製が可能となり、結果、蒸着後、賦活剤を蛍光体層中に均一に形成することができた。

【 0 0 3 3 】

ここで、賦活剤を均一に蛍光体層中に形成するとは、蛍光体層中の支持体側と蛍光体表面側で賦活剤存在量が同じであることをいう。



## 【 0 0 3 4 】

具体的には蛍光体層の支持体側と表面側での賦活剤存在量が±10%以内で一致することであり、確認方法としては、蛍光体層の賦活剤存在量は蛍光体層として約500 $\mu$ m形成した蛍光体層の表面側を約100 $\mu$ m削りとった試料と支持体側の蛍光体層を100 $\mu$ mにした試料をそれぞれを純水にて溶解し、水溶液とする。この水溶液をICPにて分析して賦活剤量を算出し確認することができる。

## 【 0 0 3 5 】

次に、本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。

## 【 0 0 3 6 】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $M^1$ は、Na、K、Rb及びCs等の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子を表し、中でもRb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくはCs原子である。

## 【 0 0 3 7 】

$M^2$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNi等の各原子から選ばれる少なくとも1種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr及びBa等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

## 【 0 0 3 8 】

$M^3$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びIn等の各原子から選ばれる少なくとも1種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのはY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga及びIn等の各原子から選ばれる三価の金属原子である。

## 【 0 0 3 9 】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる

少なくとも1種の金属原子である。

【0040】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X' 及びX'' はF、Cl、Br 及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子を表すが、F、Cl 及びBr から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br 及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0041】

また、一般式(1)において、b値は $0 \leq b < 0.5$ を表すが、好ましくは、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ である。

【0042】

本発明の一般式(1)で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【0043】

蛍光体原料としては、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr 及びCsI から選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物が用いられる。

【0044】

(b) MgF<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaI<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、CdF<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、CdBr<sub>2</sub>、CdI<sub>2</sub>、CuF<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI、NiF<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>、NiBr<sub>2</sub> 及びNiI<sub>2</sub>の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

【0045】

(c) 前記一般式(1)において、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu 及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0046】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (c) の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。

【 0 0 4 7 】

この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合しても良い。

次に、得られた水溶液の pH 値 C を  $0 < C < 7$  に調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【 0 0 4 8 】

次に、得られた原料混合物を石英ルツボ或いはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は  $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  が好ましい。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、0.5 ~ 6 時間が好ましい。

【 0 0 4 9 】

焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気或いは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。

【 0 0 5 0 】

尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができ、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。

【 0 0 5 1 】

また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝度による発光輝度をより一層高めることができ好ましい。

【 0 0 5 2 】

また、本発明の輝度性蛍光体層は気相堆積法によって形成される。

輝度性蛍光体の気相堆積法としては蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イ

オンプレティング法、その他を用いることができる。

【 0 0 5 3 】

本発明においては、例えば、以下の方法が挙げられる。

第 1 の方法の蒸着法は、まず、支持体を蒸着装置内に設置した後、装置内を排気して  $1.333 \times 10^{-4}$  Pa 程度の真空度とする。

【 0 0 5 4 】

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、電子ビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【 0 0 5 5 】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【 0 0 5 6 】

また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいは電子ビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【 0 0 5 7 】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

【 0 0 5 8 】

さらに、前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着体（支持体、保護層又は中間層）を冷却あるいは加熱してもよい。

【 0 0 5 9 】

また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法においては必要に応じて  $O_2$ 、 $H_2$  等のガスを導入して蒸着する反応性蒸着を行ってもよい。

【 0 0 6 0 】

第 2 の方法としてのスパッタリング法は、蒸着法と同様、保護層又は中間層を

有する支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して $1.333 \times 10^{-4}$  Pa 程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとして Ar、Ne 等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して $1.333 \times 10^{-1}$  Pa 程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体上に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

## 【 0 0 6 1 】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

## 【 0 0 6 2 】

第 3 の方法として C V D 法があり、又、第 4 の方法としてイオンプレーティング法がある。

## 【 0 0 6 3 】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は $0.05 \mu\text{m}/\text{分} \sim 300 \mu\text{m}/\text{分}$ であることが好ましい。成長速度が $0.05 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満の場合には本発明の放射線像変換パネルの生産性が悪く好ましくない。また成長速度が $300 \mu\text{m}/\text{分}$ を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。

## 【 0 0 6 4 】

放射線像変換パネルを、前記の真空蒸着法、スパッタリング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線像変換パネルが得られ好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

前記輝尽性蛍光体層の膜厚は、放射線画像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により異なるが、本発明の効果をj得る観点から $50 \mu\text{m} \sim 20 \text{mm}$ であり、好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

## 【 0 0 6 6 】

上記の気相堆積法による輝尽性蛍光体層の作製にあたり、輝尽性蛍光体層が形

成される支持体の温度は、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上に設定することが好ましく、更に好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上であり、特に好ましくは $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ である。

## 【0067】

また、高鮮鋭性を示す放射線像変換パネルを得る観点から、本発明の輝尽性蛍光体層の反射率は $20\%$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $30\%$ 以上であり、更に好ましくは $40\%$ 以上である。

## 【0068】

また、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよく、これにより補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

## 【0069】

次に、本発明の輝尽性蛍光体層の形成を図1、図2を用いて説明する。

図1は、上記記載の気相成長法を用いて、支持体（含接着層）上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す概略断面図である。11は支持体、12が輝尽性蛍光体層、12'が接着層、13が該輝尽性蛍光体層を構成する柱状結晶を示している。尚、14は柱状結晶間に形成された間隙を示している。

## 【0070】

図2は、支持体上に輝尽性蛍光体層が蒸着により形成される様子を示す図であるが、輝尽性蛍光体蒸気流16の支持体面の法線方向（R）に対する入射角度を $\theta 2$ （図では $60^{\circ}$ で入射している）とすると、形成される柱状結晶の支持体面の法線方向（R）に対する角度は $\theta 1$ （図では約 $30^{\circ}$ 、経験的には大体半分になる）で表され、この角度で柱状結晶が形成される。

## 【0071】

この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

## 【 0 0 7 2 】

また、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

## 【 0 0 7 3 】

高反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900 nm、特に600～800 nm）に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

## 【 0 0 7 4 】

白色顔料としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ （アナターゼ型、ルチル型）、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}(\text{II})\text{FX}$ （但し、 $\text{M}(\text{I})$ は $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{Ca}$ の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 原子又は $\text{Br}$ 原子である。）、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性磷酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

## 【 0 0 7 5 】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

## 【 0 0 7 6 】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

## 【 0 0 7 7 】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー 3 G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルー N-3 RL（住友化学製）、D & C ブルー No. 1（

ナショナルアニリン製)、スピリットブルー(保土谷化学製)、オイルブルーNo. 603(オリエント製)、キトンブルーA(チバガイギー製)、アイゼンカチロンブルーGLH(保土ヶ谷化学製)、レイクブルーAFH(協和産業製)、プリモシアニン6GX(稲畑産業製)、ブリルアシッドグリーン6BH(保土谷化学製)、シアンブルーBNRCS(東洋インク製)、ライオノイルブルーSL(東洋インク製)等が用いられる。

【0078】

また、カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

【0079】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0080】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0081】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【0082】



また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機物質を積層して形成してもよい。

【 0 0 8 3 】

これらの保護層の層厚は0.1～2000 $\mu\text{m}$ が好ましい。

図3は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【 0 0 8 4 】

図3において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含有する可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、24は放射線像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、25は放射線像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、27は再生された画像を表示する画像表示装置、28は輝尽励起光源24からの反射光をカットし、放射線像変換パネル23より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。

【 0 0 8 5 】

尚、図3は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体22自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置21は特に必要ない。

【 0 0 8 6 】

また、光電変換装置25以降は放射線像変換パネル23からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【 0 0 8 7 】

図3に示されるように、被写体22を放射線発生装置21と放射線像変換パネル23の間に配置し放射線Rを照射すると、放射線Rは被写体22の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像RI（即ち、放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル23に入射する。

【 0 0 8 8 】

この入射した透過像RIは放射線像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

## 【 0 0 8 9 】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

## 【 0 0 9 0 】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源 2 4 によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

## 【 0 0 9 1 】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわち放射線像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 2 5 で電気信号に変換し、画像再生装置 2 6 によって画像として再生し、画像表示装置 2 7 によってこの画像を表示する。

## 【 0 0 9 2 】

画像再生装置 2 6 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

## 【 0 0 9 3 】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 6 0 0 n m 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

## 【 0 0 9 4 】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 3 0 0 ~ 5 0 0 n m であり、一方輝尽励起波長域は 5 0 0 ~ 9 0 0 n m であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は 6 8 0 n m であることが好ましく、本発明の放射線像

変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、680 nmの励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

## 【0095】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも500 nm以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

## 【0096】

輝尽励起光源24としては、放射線像変換パネル23に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザー光を用いると光学系が簡単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

## 【0097】

レーザーとしては、例えば、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、Arイオンレーザー、Krイオンレーザー、N<sub>2</sub>レーザー、YAGレーザー及びその第2高調波、ルビーレーザー、半導体レーザー、各種の色素レーザー、銅蒸気レーザー等の金属蒸気レーザー等がある。通常はHe-NeレーザーやArイオンレーザーのような連続発振のレーザーが望ましいが、パネル1画素の走査時間とパルスを同期させればパルス発振のレーザーを用いることもできる。

## 【0098】

また、フィルタ28を用いずに特開昭59-22046号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザーを用いて変調するよりもパルス発振のレーザーを用いる方が好ましい。

## 【0099】

上記の各種レーザー光源の中でも、半導体レーザーは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

## 【0100】

フィルタ28としては放射線像変換パネル23から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線像変換パネル23に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源24の波長の組合わせによ

って決定される。

#### 【0101】

例えば、輝尽励起波長が500～900nmで輝尽発光波長が300～500nmにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置25としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

#### 【0102】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 【0103】

##### 実施例1

《放射線像変換パネル試料1～7の作製（表1中では試料1～7と記載）》

膜厚1mmの炭素繊維（東邦レーヨン（株）製#132）を搬送速度1.0m/minで搬送させながら、搬送ヒートロールに $4.9 \times 10 \text{ N/cm}$ の圧力をかけ、且つ、130℃に加熱し、該炭素繊維上に10μm厚のガラス（日本電気ガラス社製）を貼合させ基板を得た。該基板のガラス表面上に図4に示した蒸着装置（但し、 $\theta 1 = 5$ 度、 $\theta 2 = 5$ 度に設定する）を用いて輝尽性蛍光体（CsBr：Eu）を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

#### 【0104】

尚、蒸着は、アルミニウム製のスリットを用い、基板とスリットとの距離dを60cmとして、基板と平行な方向に基板を搬送しながら行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが300μmになるように調整した。

#### 【0105】

また、蒸着にあたっては、前記基板を蒸着器内に設置し、次いで、蛍光体原料 (CsBr:Eu) を蒸着源としてプレス成形し水冷したルツボにいたれた。

#### 【0106】

その後、蒸着器内を一旦排気し、 $N_2$ ガスを導入し、 $0.133\text{ Pa}$ に真空度を調整した後、基板の温度を約 $350^\circ\text{C}$ に保持しながら、蒸着した。輝尽性蛍光体層の膜厚が $300\text{ }\mu\text{m}$ となったところで蒸着を終了させ、次いで、この蛍光体層を温度 $400^\circ\text{C}$ で加熱処理した。乾燥空気の雰囲気内で、蛍光体層上に硼珪酸ガラスを有する保護層を重ね、基板及び保護層周縁部を接着剤で封入して、蛍光体層が密閉された構造の放射線像変換パネル試料1を得た。

#### 【0107】

放射線像変換パネル試料1 (比較例) の作製において、炭素繊維上に貼合したガラスを東レ製ポリイミド (商品名カプトン、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、PET (ポリエチレンテレフタレート、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、Al ( $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、Cu ( $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、パラフィン ( $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、無定型グラファイト ( $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚) に変えて基板を作製し、貼合するもののTg及び基板の熱伝導率を表1に記載した値にした以外は放射線像変換パネル試料1と同様にして、放射線像変換パネル試料2～7を各々作製した。

#### 【0108】

得られた放射線像変換パネル試料1～7について、下記のような評価を行った。

#### 【0109】

##### 《鮮鋭性評価》

各々作製した放射線像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数 (MTF) を求めて評価した。

#### 【0110】

MTFは、放射線像変換パネル試料にCTFチャートを貼付した後、放射線像変換パネル試料に $80\text{ kVp}$ のX線を $10\text{ mR}$  (被写体までの距離： $1.5\text{ m}$ ) 照射した後、 $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ の直径の半導体レーザ ( $680\text{ nm}$ ：パネル上でのパワー $40\text{ mW}$ ) を用いてCTFチャート像を走査読み取りして求めた。表の値は

、 2 . 0 1 p / m m の M T F 値を足し合わせた値で示す。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

《輝度、輝度分布の評価》

輝度はコニカ（株）製 R e g i u s 3 5 0 を用いて評価を行った。

【 0 1 1 2 】

鮮鋭性評価と同様に X 線をタングステン管球にて 8 0 k V p 、 1 0 m A s で爆射線源とプレート間距離 2 m で照射した後、 R e g i u s 3 5 0 にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号をもとに評価を行った。

【 0 1 1 3 】

撮影された面内のフォトマルからの電気信号分布を相対評価し、標準偏差を求め、それぞれ各試料の輝度分布（S . D . ）とした。値が小さい程、賦活剤の均一性に優れている。

【 0 1 1 4 】

尚、熱伝導率の測定は前記詳細な説明の欄で記載した、測定方法、測定装置を用いて行った。

【 0 1 1 5 】

【表 1】

試料	貼合物	Tg (°C)	熱伝導率 (W/mK)	輝度	MTF (2lp/mm) (%)	輝度分布 S.D.	備考
1	ガラス	450	28.5	0.77	11	18	比較
2	Al	400	240	0.82	13	10	比較
3	Cu	440	395	0.34	7	7	比較
4	ポリイミド	330	0.27	1.67	33	8	本発明
5	PET	130	0.34	1.55	32	6	本発明
6	パラフィン	135	0.24	1.68	34	4	本発明
7	無定型グラファイト	350	2.2	1.32	37	7	本発明

【0116】

表 1 から明らかなように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる。

【0117】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線画像変換パネル及び放射線画像変

換パネルの製造方法は、蛍光体層中の賦活剤の均一性に優れ、且つ、高輝度、高鮮鋭性であり、優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

支持体（含接着層）上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す概略断面図である。

【図 2】

支持体上に輝尽性蛍光体層が蒸着法により形成される様子を示す図である。

【図 3】

本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【図 4】

蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図である。

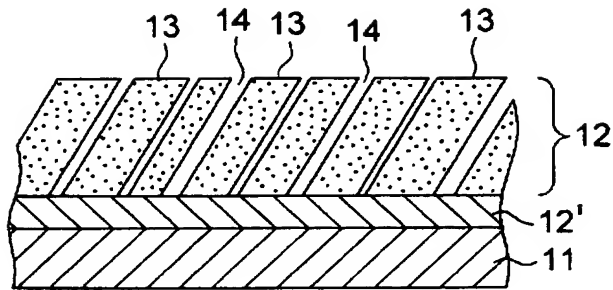
【符号の説明】

- 1 1 支持体
- 1 2 輝尽性蛍光体層
- 1 3 柱状結晶
- 1 4 柱状結晶間に形成された間隙
- 1 5 支持体ホルダ
- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線像変換パネル
- 2 4 輝尽励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ

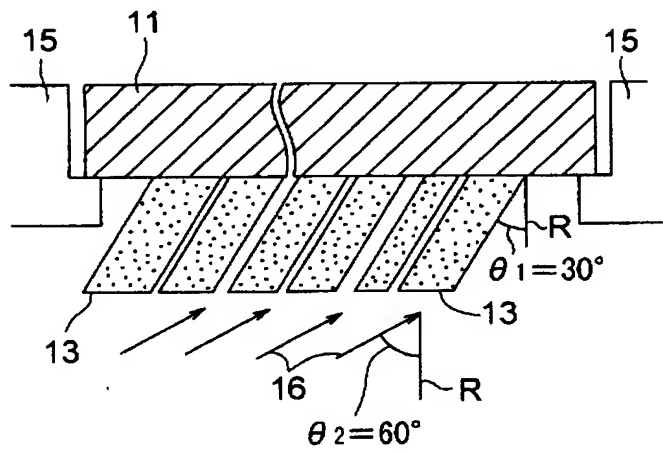


【書類名】 図面

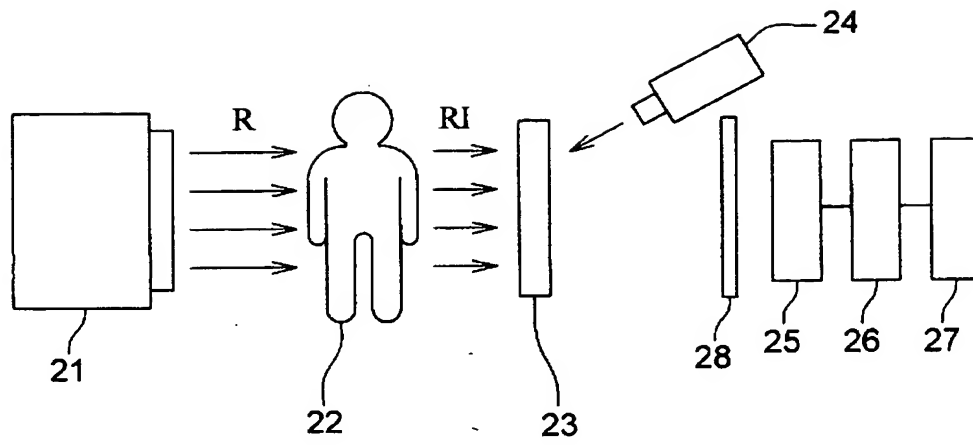
【図 1】



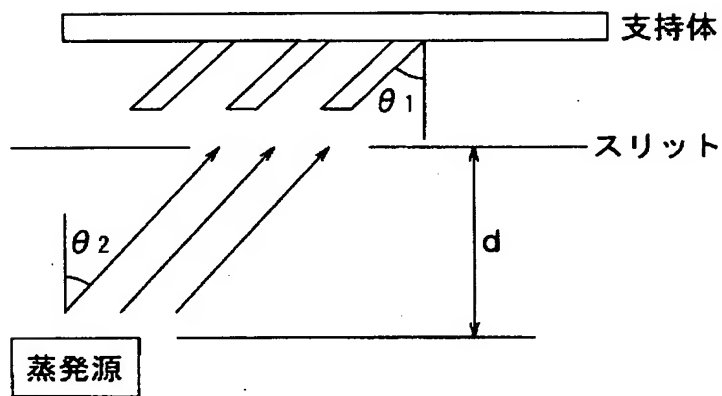
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光体層中の賦活剤の均一性に優れ、且つ、高輝度、高鮮鋭性である放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法の提供。

【解決手段】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも1層が気相法により $50\mu\text{m}\sim 20\text{mm}$ の膜厚を有するように形成され、該支持体の熱伝導率が $0.1\sim 20\text{W}/\text{mK}$ であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 0 4 9 9
受付番号	5 0 2 0 1 2 8 6 1 0 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 8 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社